

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 30 11 697 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:
C 23 C 3/02

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 30 11 697.3
26. 3. 80
1. 10. 81

⑦① Anmelder:
Shibley Co., Inc., Newton, Mass., US

⑦④ Vertreter:
Prinz, E., Dipl.-Ing.; Hauser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Leiser, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Orio, Alfred P., Westford, Mass., US; Levy, Leonard R.,
Phoenix, Ariz., US; Gulla, Michael, Sherborn, Mass., US

⑤④ **Saures chemisches Verzinnungsbad**

DE 30 11 697 A 1

3011697

3011697

Patentanwälte

Dipl.-Ing.
E. Prinz

-

Dipl.-Chem.
Dr. G. Hauser

-

Dipl.-Ing.
G. Leiser

Ernsbergerstrasse 19

8 München 60

SHIPLEY COMPANY INC.

25. März 1980

2300 Washington Street

Newton, Massachusetts 02162 / V.St.A.

Unser Zeichen: S 3016

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Saures chemisches Verzinnungsbad, aus dem das Zinn durch eine Verdrängungsreaktion auf einem Basismetall abgeschieden wird, enthaltend eine Quelle für Stannoionen und Thioharnstoff als mindestens ein komplexbildendes Mittel für die Stannoionen, dadurch gekennzeichnet, daß es noch einen Inhibitor in einer zur Verhinderung des Ätzens des Basismetalls ausreichenden Menge enthält.
2. Saures chemisches Verzinnungsbad, aus dem durch eine Verdrängungsreaktion Zinn auf einem Basismetall abgeschieden wird, enthaltend Stannoionen in einer Menge von mindestens 0,05 Mol pro Liter, Thioharnstoff in einer solchen Menge, daß das Molverhältnis von Thioharnstoff zu zweiwertigem Zinn mindestens 10:1 beträgt, und so viel einer Mineralsäure, daß der pH-Wert der Lösung unter 1 gehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad einen gelösten Inhibitor in einer solchen Menge enthält, daß die Bildung einer lose haftenden,

Dr. Ha/Ma

130040/0694

verfärbten Abscheidung vermieden wird und die Zinn-
ausbeute aus der Lösung mindestens 40 % der zu Beginn
in der Lösung enthaltenen Zinnmenge beträgt.

3. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Hypophosphit enthält.
4. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Inhibitor eine organische Sulfonsäure oder ein Salz derselben enthält.
5. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäure eine aromatische einkernige Sulfonsäure ist.
6. Bad nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäure eine Phenolsulfonsäure ist.
7. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stannoionen in einer Menge von 0,05 bis 0,2 Mol pro Liter zugegen sind.
8. Bad nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Thioharnstoff zu Stannoionen mindestens 12:1 beträgt.
9. Bad nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Thioharnstoff zu Stannoionen zwischen etwa 18:1 und 30:1 variiert.
10. Bad nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhibitor in einer Menge zwischen 0,01 Gramm pro Liter und der die Verdrängungsreaktion verzögernden Menge zugegen ist.

15.03.11

3011697

- 3 -

11. Bad nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Inhibitor in einer Menge von 0,1 bis 3 Gramm pro Liter zugegen ist.

130040/0694

3011697

Patentanwälte

Dipl.-Ing.
E. Prinz

Dipl.-Chem.
Dr. G. Hauser

Dipl.-Ing.
G. Leiser

Ernsbergerstrasse 19
8 München 60

SHIPLEY COMPANY INC.
2300 Washington Street
Newton, Massachusetts 02162 / V.St.A.

25. März 1980

Unser Zeichen: S 3016

Saures chemisches Verzinnungsbad

Die Erfindung betrifft saure wäßrige Zusammensetzungen zum Tauchverzinnen der Oberflächen von durch Zinn verdrängbaren Metallen sowie die Verfahren zur Anwendung dieser Zusammensetzungen.

Tauchverzinnungsbäder, die eine Verzinnung auf einer Kupferoberfläche ergeben, sind bekannt und z.B. in den US-Patentschriften 2 282 511, 2 369 620, 2 891 871, 3 303 029 und 3 917 486 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Solche Zusammensetzungen enthalten in typischer Weise ein Zinnsalz, ein komplexbildendes Mittel für das Zinn, typischerweise ein schwefelhaltiges komplexbildendes Mittel, insbesondere Thioharnstoff, eine Säure und häufig ein Reduktionsmittel, z.B. eine Hypophosphitverbindung.

Dr.Ha/Ma

130040/0694

Es ist bekannt, daß die Tauchverzinnung auf einer Verdrängung beruht, wobei theoretisch 1 Mol zweiwertiges Zinn 2 Mol Kupfer verdrängt und dabei 2 Mol Kupfer für jedes Mol als Folge der Verzinnung abgeschiedenes Zinn in Lösung bringt. Mit fortschreitender Verzinnung wird das Kupfer, auf welchem sich das Zinn abscheidet, mit Zinn überzogen und steht daher der Verdrängung nicht mehr zur Verfügung. Mit zunehmender Zinnabscheidung nimmt daher die Verzinnungsgeschwindigkeit ab, bis sie im wesentlichen Null wird und sich kaum mehr oder gar kein Zinn mehr abscheidet, unabhängig von der in der Verzinnungszusammensetzung verbliebenen Zinnmenge. Infolgedessen kennzeichnen sich solche Zusammensetzungen durch eine verhältnismäßig geringe Ausbeute an aus der Lösung abscheidbarem Zinn.

Bekanntlich wäre bei der Verwendung von Thioharnstoff als komplexbildendes Mittel die Verwendung eines hohen Molverhältnisses von Thioharnstoff zu Zinn und einer verhältnismäßig hohen Zinnkonzentration, d.h. 0,2 Mol pro Liter, erwünscht. Diese Kombination erhöht die "Durchschlagkraft" der Lösung. Bekannt ist jedoch auch, daß unter solchen Bedingungen, d.h. bei zunehmendem Verhältnis von Thioharnstoff zu Zinn, die gebildete Abscheidung sich verfärbt und schlecht haftet und zutreffend als "schwarzes Zinn" bezeichnet wird.

Die Verzinnungsbäder gemäß der vorliegenden Erfindung sind von der in den US-Patentschriften 3 303 029 und 3 917 486 beschriebenen Art und bestehen aus einer wäßrigen Basiszusammensetzung aus einem Stannosalz, einer die Komponenten der Lösung lösenden Säure, Thioharnstoff als komplexbildendes Mittel und vorzugsweise einem Reduktionsmittel, z.B. Hypophosphit. Gemäß der Erfindung enthält diese Basis

zusammensetzung noch einen Inhibitor, vorzugsweise eine in der Lösung lösliche organische Sulfonsäure oder ein Salz derselben, wobei dieser Inhibitor eine verbesserte Verzinnung ergibt und die Verwendung eines höheren Verhältnisses von Thioharnstoff zu Zinn bei einer verhältnismäßig hohen Zinnkonzentration ohne Bildung einer Abscheidung von schwarzem Zinn zuläßt. Die vorliegende Erfindung schafft somit Verzinnungsbäder, aus denen ein qualitativ hochwertiges Zinn in höherer Ausbeute, als dies bisher für möglich gehalten wurde, abgeschieden wird.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß bei der Abscheidung von Zinn aus einer Tauchverzinnungslösung auf einer Oberfläche von Kupfermetall zwei Reaktionen stattfinden, die veranlassen, daß Kupfer in Lösung geht. Die erste Reaktion besteht in der Verdrängung von 2 Mol Kupfer auf jedes Mol abgeschiedenes Zinn. Die zweite ist wahrscheinlich eine Ätzreaktion, wobei Kupfer durch die Verzinnungslösung geätzt wird. Diese letztere Reaktion macht sich durch eine Verfärbung der Lösung von blaßgelb zu blaßgrün und durch eine höhere Kupferkonzentration in einem verarmten Verzinnungsbad, als sie allein auf die durch Verdrängung entstandene Kupferkonzentration in der Lösung zurückgeführt werden kann, bemerkbar. Man nimmt an, daß die Ätzreaktion mit zunehmendem Molverhältnis von Thioharnstoff zu Zinn stärker wird, was die Bildung von hier als schwarzes Zinn bezeichnetem, schlecht haftendem Zinn zur Folge hat. Deshalb ist das unter diesen Bedingungen erhaltene Zinn nicht in technisch annehmbarer Form, obwohl solche höheren Verhältnisse von Thioharnstoff zu Zinn bei verhältnismäßig hoher Zinnkonzentration erwünscht sind. Aufgrund der vorstehenden Theorie wurde nun gefunden, daß der Zusatz einer Verbindung zu einer Verzinnungslösung, welche das Ätzen von Kupfer durch die Verzinnungslösung

hemmt, die Verwendung eines höheren Harnstoff-Zinnverhältnisses bei der höheren Zinnkonzentration bei gleichzeitiger Zunahme der Zinnausbeute ohne die Bildung von schwarzem Zinn zuläßt.

Wie bereits gesagt, enthält die erfindungsgemäße Lösung ein Stannosalz, Thioharnstoff, eine Säure, vorzugsweise Hypophosphit als Reduktionsmittel sowie einen Inhibitor.

Stannochlorid ist die bevorzugte Quelle für zweiwertiges Zinn in der Verzinnungszusammensetzung, obwohl andere bekannte säurelösliche Stannosalze verwendet werden können, vorausgesetzt, das Anion des Salzes beeinträchtigt die Leistung der Lösung nicht. Die Konzentration an Stannationen ist nicht kritisch, da kleine Mengen eine gewisse Abscheidung ergeben; größere Mengen sind jedoch bevorzugt. Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält 0,01 Mol (ausgedrückt als metallisches Zinn) bis zur Löslichkeitsgrenze der Verbindung und noch bevorzugter 0,05 bis 0,2 Mol pro Liter.

Um das Stannosalz in der Lösung löslich zu halten, wird Thioharnstoff als komplexbildendes Mittel für das Stannosalz zugegeben, und zwar vorzugsweise allein, jedoch gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen bekannten komplexbildenden Mitteln für Zinn. Andere komplexbildende Mittel sind dem Fachmann bekannt und in den vorstehend genannten Patentschriften erwähnt.

Die bisher verwendete Mindestkonzentration an Thioharnstoff ist in der Regel eine größere Menge als wie sie erforderlich ist, um das anfänglich in der Lösung vorhandene zweiwertige Zinn komplex zu binden. Diese Menge beträgt mehr als mindestens 2 Mol komplexbildendes Mittel pro Mol Stanno-

ion. Für die erfindungsgemäßen Zwecke hat sich aus den vorstehend angegebenen Gründen ergeben, daß höhere Konzentrationen erwünscht sind, und ein bevorzugtes Verhältnis beträgt mindestens 10:1, noch besser 12:1 und am besten zwischen 18:1 und 30:1. Es wurde gefunden, daß, wenn das Verhältnis über etwa 30:1 hinausgeht, je nach den Anwendungsbedingungen und den anderen in der Lösung befindlichen Komponenten die Ausbeute der Verzinnungslösung zurückgeht und wieder eine Bildung von schwarzem Zinn auftritt.

Obwohl die vorstehend angegebenen höheren Verhältnisse von Thioharnstoff zu Zinn bevorzugt sind, wurde doch gefunden, daß man bei Zusatz eines Inhibitors zu der Verzinnungslösung selbst noch bei den niedrigeren Verhältnissen Vorteile erzielt, indem die Lösung einen größeren Spielraum im Betrieb zuläßt. Die Erfindung betrifft daher den Zusatz des Inhibitors und bei einer bevorzugten Ausführungsform die Verwendung des Inhibitors in einer Lösung, die ein erhöhtes Molverhältnis von Thioharnstoff zu Zinn aufweist.

Eine Säure wird in der Verzinnungszusammensetzung zur Lösung der Komponenten verwendet. In typischer Weise ist die verwendete Säure eine nicht-oxidierende Mineralsäure in einer zur Herabsetzung des pH-Werts auf 1 oder darunter ausreichenden Menge. Salzsäure und Schwefelsäure sind bevorzugt.

Die Verzinnungslösungen enthalten vorzugsweise ein Hypophosphitsalz, welches in bekannter Weise die Stabilität der Lösung fördert. Zinn scheidet sich aus einer Lösung durch Verdrängung mit oder ohne das Hypophosphit ab; in seiner Abwesenheit wird jedoch die Lösung innerhalb ver-

hältnismäßig kurzer Zeit, in typischer Weise innerhalb einiger Stunden, trübe und die Eigenschaften der Abscheidung werden ungünstig beeinflusst. Alkalimetallhypophosphite, z.B. Natriumhypophosphite, sind bevorzugt.

Die Konzentration des Hypophosphits kann, wenn ein solches verwendet wird, von etwa 0,01 bis etwa 2,5 Mol pro Liter variieren, beträgt jedoch vorzugsweise weniger als bei den bekannten Verfahren, für welche z.B. das US-Patent 3 303 029 typisch ist. Die bevorzugte Konzentration variiert somit zwischen etwa 0,05 und 1,0 Mol pro Liter und bevorzugter sind etwa 0,05 bis 0,25 Mol pro Liter.

Die erfindungsgemäßen Verzinnungsbäder kennzeichnen sich durch den Zusatz einer Verbindung, welche, wie vorstehend erläutert, das Ätzen von Kupfer verhindern. Die bevorzugten Inhibitoren sind Organosulfonsäuren und deren Salze; vorzugsweise deren Alkalimetallsalze.

Typische Organosulfonsäuren und deren Salze, die gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind z.B. Phenolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, 1-Phenol-2-aminosulfonsäure, 2-Aminobenzol-4-sulfonsäure, Xylolsulfonsäure, Sulfosalicylsäure und Salze jeder der vorhergehenden Säuren, z.B. die Alkalimetallsalze. Die bevorzugten Sulfonsäuren sind aromatische Sulfonsäuren mit einem Arylkern, wobei Phenolsulfonsäuren und deren Salze am meisten bevorzugt sind.

Die Inhibitorkonzentration in der Zinnlösung läßt sich nur schwer genau definieren, da sie von dem spezifischen verwendeten Inhibitor abhängt. Einige Inhibitoren können innerhalb weiter Konzentrationsbereiche verwendet werden, während andere nur in engeren Konzentrationsbereichen anwendbar sind. So ergeben für einige Inhibitoren kleinere Mengen von nur

0,1 Gramm pro Liter eine gewisse Verbesserung und man erhält mit zunehmender Konzentration stärkere Verbesserungen bis zu einer optimalen Menge. Jenseits dieser optimalen Menge fällt die Zinnausbeute ab, wahrscheinlich weil der Inhibitor sowohl das Ätzen von Kupfer als auch die Verdrängungsreaktion hindert. Für andere Inhibitoren ist die obere Grenze weniger wichtig. Aus vorstehenden Ausführungen ergibt sich, daß hier angegebene Konzentrationsbereiche nicht für alle Inhibitoren zutreffen mögen und daß die bevorzugte Konzentration diejenige ist, die eine hohe Ausbeute an qualitativ hochwertigem Zinn ergibt. Lediglich als Anhaltspunkt wird eine Inhibitorkonzentration angegeben, die vorzugsweise zwischen etwa 0,01 und 12 Gramm pro Liter und noch besser zwischen 0,1 und 5 Gramm pro Liter variiert.

Die erfindungsgemäßen Verzinnungslösungen werden wie die bekannten verwendet, obwohl die Vorbehandlung der Kupferoberfläche vor der Zinnabscheidung mit größerer Sorgfalt durchgeführt werden soll. Ein Kupfersubstrat, z.B. eine mit Kupfer verkleidete gedruckte Schalttafel aus Epoxidharz, wird vorzugsweise zuerst in eine Lösung eines Netzmittels, z.B. eines nicht-ionischen, kationischen oder anionischen oberflächenaktiven Mittels getaucht. Dann wird die Platte gespült und mit einem milden Ätzmittel geätzt, das eine glatte Oberfläche auf dem Kupfer und nicht eine grobe körnige Oberfläche ergibt. Ein leichter mechanischer Abrieb, dem eine Vortauchung in ein oberflächenaktives Mittel vorangeht, kann, obwohl weniger bevorzugt, angewendet werden. Nach der Vorbehandlung einschließlich einer Wasserspülung kann die Kupferoberfläche in ein Vortauchbad getaucht werden, welches die Zusammensetzung der Verzinnungslösung besitzt, jedoch kein Zinn enthält, oder sie kann direkt in die Zinnlösung so lange eingetaucht werden, bis

die Zinnabscheidung eine gewünschte Dicke, vorzugsweise von über 60 millionstel Zoll besitzt. Die Temperatur der Verzinnungslösung kann von etwa Raumtemperatur bis zu etwa 93°C (200°F) variieren; die Zusammensetzung wird jedoch vorzugsweise innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 54 und 71°C (130 und 160°F) oder höher, d.h. zwischen 85 und 93°C (185 und 200°F), angewendet. Die Zinnabscheidungen dienen im wesentlichen den gleichen Zwecken wie bisher und die Vorbereitung von Teilen für die Abscheidung und die Verwendung von verzinneten Oberflächen sind ausführlich in den genannten US-Patentschriften 3 303 029 und 3 917 486 beschrieben, auf deren Inhalt hier Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäßen Verzinnungszusammensetzungen eignen sich zur Herstellung gedruckter Schalttafeln. Verfahren zur Herstellung gedruckter Schalttafeln sind in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben, z.B. in Coombs, PRINTED CIRCUITS HANDBOOK, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1967, Kapitel 5, auf die hier Bezug genommen wird.

Bei einem typischen Verfahren zur Herstellung gedruckter Schalttafeln wird ein geeignetes Basismaterial gewählt, z.B. mit Kupfer verkleidetes Epoxidharz. An geeigneten Stellen auf der Tafel werden Löcher gebohrt und die Wände der Löcher werden z.B. mit Kupfer metallisiert, um so einen elektrischen Kontakt zwischen den beiden Oberflächen des Basismaterials herzustellen. Metallisierungsverfahren sind bekannt und umfassen die Reinigung, Katalyse und die stromlose Kupferabscheidung.

Anschließend an die Metallisierung der Löcher wird nach einem als Mustermetallisierung bekannten Verfahren ein Leitungsmuster auf dem Kupfer durch Aufbringung eines

organischen Resistmaterials gebildet, das entweder ein Photoresist oder ein Schablonenresist sein kann, je nach dem Muster und der Konturentreue. Der Resist überzieht das Kupfer an den Stellen, die keinen Teil des Leitungsmusters bilden, und läßt das Kupfer in einem Leitungsmuster blank. Die Dicke des Leitungsmusters wird dann unter Anwendung von stromlosen und/oder elektrolytischen Verkupferungsmethoden verstärkt. Nach der Verkupferung wird Zinn aus einer erfindungsgemäßen Lösung auf dem Kupfer in dem Leitungsmuster abgeschieden, um dieses vor anschließend aufgetragenen Ätzmitteln zu schützen; der organische Resist wird unter Freilegung von dem nicht gewünschten Kupfer (das nicht Teil des Leitungsmusters bildet) entfernt, und dieses unerwünschte Kupfer wird mit einem geeigneten Ätzmittel weggelöst, welches Zinn nicht angreift. Solche Ätzmittel sind z.B. mit Wasserstoffperoxid aktivierte Schwefelsäure oder die synergistische Kombination von Wasserstoffperoxid und Molybdän, und charakteristisch für sie ist eine Quelle für Phosphationen als Inhibitor gegen einen Angriff des Zinns. Während des Ätzens wird das mit Zinn überzogene Kupfer vor dem Ätzmittel geschützt, so daß nach dem Ätzen mit Zinn überzogenes Kupfer in Form eines Leitemusters vorliegt. Dann können gegebenenfalls direkt elektrische Anschlüsse mit dem Zinn verbunden werden. Vorzugsweise wird das Zinn durch Erhitzen der Schaltung auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von Zinn vor Anbringung der elektrischen Anschlüsse wieder verflüssigt.

Beispiele 1-7

Sieben Verzinnungslösungen wurden hergestellt und sieben saubere Kupferfolien, jeweils mit einer Oberfläche von 232 cm² wurden durch Eintauchen in eine Peroxid-Schwefelsäureätzlösung (746 Ätzlösung der Shipley Company Inc.) und Wasserspülung vorbehandelt. In jede Lösung wurde dann eine Folie eingetaucht. Man ließ die Verzinnung so lange fortschreiten, bis visuell wahrnehmbar war, daß Zinn schlechterer Qualität sich abzuscheiden begann oder bis aus der Lösung sich kein Zinn mehr abschied. Das machte sich zum Teil durch eine Farbänderung der Lösung von hellgelb zu hellgrün bemerkbar, was ein Anzeichen für eine Kupferätzung ist. An diesem Punkt wurde die Folie entnommen und die Menge des aus der Lösung abgeschiedenen Zinns bestimmt. Die Zusammensetzungen und die Ergebnisse sind die folgenden:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Stannochlorid (g)	20	20	20	20	20	20	20
Salzsäure (37%-ml)	25	25	25	25	25	25	25
Schwefelsäure (50%-ml)	50	50	50	50	50	50	50
Natriumhypophosphit (g)	16	16	16	16	16	16	16
Thioharnstoff	200	200	200	200	200	200	200
Phenolsulfonsäure	0	0,1	0,25	0,5	1,0	25	50
Wasser	auf 1 Liter						
Temperatur (°C)	71	72	71	73	71	71	71
Ergebnisse: (1)							
% abgeschiedenes Zinn	21	21	35	52	48	45	48
Aussehen des Zinns (2)	B	B	B	S	S	S	S

(1) Bestimmt durch chelometrische Titration mit ADTA als Titrierlösung und Methylthymolblau als Indikator.

(2) B = schwarzes Zinn, S = befriedigende Abscheidung.

Die obige Tabelle erläutert, daß, wenn die Konzentration von Phenolsulfonsäure 0,5 Gramm pro Liter für die gegebene Zusammensetzung erreicht und übersteigt, die Zinnausbeute aus der Lösung bleibend das Zweifacheder Ausbeute aus der gleichen Lösung beträgt, die jedoch keine Phenolsulfonsäure enthält, und das abgeschiedene Zinn beträgt in allen Fällen mehr als 40 % der Ausgangszinnkonzentration. Außerdem ist in allen Fällen das Aussehen der Abscheidung zufriedenstellend.

Beispiele 8-12

Unter Verwendung der gleichen Basiszusammensetzung der Beispiele 1-7 und nach dem dort beschriebenen Verfahren wird die Phenolsulfonsäure durch eine Alkylnaphthalinsulfonsäure (NEKAL NF der General Aniline and Film Company) in variierenden Mengen ersetzt. Die erzielten Ergebnisse sind nachstehend angegeben:

<u>Beispiel Nr.</u>	<u>Sulfonsäure (g/l)</u>	<u>Ergebnisse</u>	
		<u>Ausbeute (%)</u>	<u>Aussehen</u>
8	0	21	zufriedenstelle
9	0,1	40	zufriedenstelle
10	0,5	75	zufriedenstelle
11	2,5	7	zufriedenstelle
12	10	1	zufriedenstelle

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, daß die verwendete Sulfonsäure für die in Frage kommenden Zwecke wirksam ist, daß sie jedoch in der Basiszusammensetzung nur innerhalb bestimmter Grenzen verwendbar ist. So erzielte man innerhalb des engen Konzentrationsbereichs von 0,1 bis 0,5 Gramm pro Liter der

3011697

- 15 -

Sulfonsäure zufriedenstellende Abscheidungen bei Ausbeuten von 40 % oder mehr. Vergleichsweise konnte die Phenolsulfonsäure in großen Mengen ohne einen Abbruch oder eine Verzögerung der Zinnabscheidung verwendet werden.

Beispiele 13-17

Das Verfahren der Beispiele 8-12 wurde wiederholt, jedoch wurde diesmal die Phenolsulfonsäure durch Aminomethansulfonsäure mit den folgenden Ergebnissen ersetzt:

<u>Beispiel Nr.</u>	<u>Sulfonsäure (g/l)</u>	<u>Ergebnisse</u>	
		<u>Ausbeute (%)</u>	<u>Aussehen</u>
13	0	21	zufriedenstellend
14	0,1	62	zufriedenstellend
15	0,25	57	zufriedenstellend
16	0,5	47	zufriedenstellend
17	1,5	15	zufriedenstellend

Wie im Fall der Alkylnaphthalinsulfonsäure verhinderte die höhere Konzentration der Aminomethansulfonsäure sowohl das Ätzen als auch die Verdrängungsreaktionen, jedoch erzielte man in einem Bereich von 0,1 bis 0,5 Gramm der Sulfonsäure zufriedenstellende Abscheidungen mit Ausbeuten von über 40 %.

Beispiele 18-33

Die folgenden Beispiele erläutern die Wirkung des Verhältnisses von Thioharnstoff/Zinn mit und ohne die Verwendung von Phenolsulfonsäure als Stabilisator. Die verwendete Basiszusammensetzung war die folgende:

130040/0694

3011697

- 16 -

Stannochlorid	variabel
Salzsäure (37%) ml	25
Schwefelsäure (50%) ml	50
Natriumhypophosphir (g)	16
Thioharnstoff (g)	variabel
Phenolsulfonsäure (g)	variabel
Wasser	auf 1 Liter

Die Konzentration der in variierenden Mengen verwendeten Komponenten und die unter Anwendung des Verzinnungsverfahrens der Beispiele 1-7 erzielten Ergebnisse sind die folgenden:

130040/0694

3011697

Beispiel Nr.	Thioharn- stoff (g)	Stanno- chlorid (g)	Phenol- sulfon- säure (g)	Molverhält- nis Thioharn- stoff/Zinn	Ergebnisse	
					Ausbeute	Aussehen
18	50	20	0	6,4:1	13,6	zufriedenstellend
19	50	15	0	8,6:1	7,4	zufriedenstellend
20	50	10	0	12,9:1	4,3	zufriedenstellend
21	50	5	0	25,8:1	12,9	zufriedenstellend
22	200	20	0	25,8:1	20,3	schwarz
23	200	15	0	34,6:1	10,2	schwarz
24	200	10	0	51,6:1	10,9	schwarz
25	200	5	0	103,2:2	10,5	schwarz
26	50	20	3	6,4:1	15,5	zufriedenstellend
27	50	15	3	8,6:1	11,2	zufriedenstellend
28	50	10	3	12,9:1	8,1	zufriedenstellend
29	50	5	3	25,8:1	54,5	zufriedenstellend
30	200	20	3	25,8:1	47,4	zufriedenstellend
31	200	15	3	34,6:1	24,0	zufriedenstellend
32	200	10	3	51,6:1	28,5	schwarz
33	200	5	3	103,2:1	24,2	schwarz

130040/0694

Die vorstehende Tabelle zeigt, daß in Abwesenheit eines Inhibitors Verhältnisse von bis zu etwa 25:1 ohne die Bildung von schwarzem Zinn bei den verhältnismäßig niedrigen Zinnkonzentrationen (5 Gramm pro Liter) geduldet werden können. Bei höheren Zinnkonzentrationen, sogar bei einem Verhältnis von 25:1, bildet sich schwarzes Zinn. Vergleichsweise können in den Beispielen, in denen ein Inhibitor verwendet wird, höhere Verhältnisse bei höheren Zinnkonzentrationen angewendet werden, und außerdem erzielt man wesentlich größere Zinnausbeuten, insbesondere bei einem Molverhältnis von Thioharnstoff zu Zinn von etwa 25:1. Deshalb kann bei der in den vorstehenden Beispielen verwendeten Zusammensetzung eine Zinnausbeute von über 40 % nur ohne Bildung von schwarzem Zinn erzielt werden, wenn sowohl der Thioharnstoff als auch Zinn in hoher Konzentration bei einem Verhältnis von etwa 25:1 und auch der Inhibitor in der Zusammensetzung enthalten sind.

Beispiele 34-37

Die Beispiele 30-33 wurden unter Erhöhung der Konzentration der Phenolsulfonsäure auf 9 Gramm und unter Zusatz von 0,6 Gramm oberflächenaktives Mittel zu der Zusammensetzung wiederholt und die folgenden Ergebnisse wurden erzielt:

<u>Beispiel</u> <u>Nr.</u>	<u>Molverhältnis</u> <u>Thioharnstoff zu</u> <u>Stannochlorid</u>	<u>Ergebnisse</u>	
		<u>Ausbeute</u>	<u>Aussehen</u>
34	25,8:1	44,6	zufriedenstellend
35	34,6:1	55,8	zufriedenstellend
36	51,6:1	8,9	schwarz
37	103,2:1	9,2	schwarz

Die erzielten Ergebnisse sind den in den vorhergehenden vier Beispielen erzielten sehr ähnlich, obwohl die Ausbeute bei den höheren Verhältnissen geringer war.

Beispiele 38-41

Mit der Basiszusammensetzung und nach dem Verfahren von Beispiel 1 wurde das Beispiel unter Zusatz verschiedener Inhibitoren, jeweils in einer Menge von 3 Gramm pro Liter, unter Erzielung der folgenden Ergebnisse wiederholt:

<u>Beispiel Nr.</u>	<u>Inhibitor</u>	<u>Ausbeute (%)</u>	<u>Aussehen</u>
38	Methansulfonsäure	50,1	zufriedenstellend
39	Naphthalindisulfon- säure	46,1	zufriedenstellend
40	Benzoldisulfonsäure	47,4	zufriedenstellend
41	Nitrophenol	52,6	zufriedenstellend

Beispiel 42

Eine gedruckte Schaltplatte wird aus einem mit Kupfer verkleideten Substrat G-10 unter Anwendung der folgenden Verfahrensstufen hergestellt:

- (a) Reinigung des Substrats und Bohren von Löchern an geeigneten Stellen.
- (b) Stromlose Metallisierung der Wände der Löcher unter Katalyse mit einem Katalysator, z.B. Catalyst 6F der Shipley Company Inc., Beschleunigung mit einer milden Säurelösung und chemische Verkupferung, z.B. mit Kupfermix CP-74 von Shipley Company Inc..

3011697

3011697

- 20 -

- (c) Aufbringung eines positiv arbeitenden Photoresist, z.B. AZ-119, Belichtung und Entwicklung.
- (d) Elektroplattierung mit Kupfer bis zur Erzielung der gewünschten Dicke.
- (e) Anwendung der Tauchlösung von Beispiel 5 unter Zinnabscheidung auf dem freiliegenden Kupfer.
- (f) Entfernung des Photoresist durch Auflösung in einem geeigneten Lösungsmittel.
- (g) Freigelegtes Kupfer wird durch Eintauchen der mit Epoxidharz überzogenen Platte in ein 200 ccm 50%ige Schwefelsäure, 100 ccm 35%iges Wasserstoffperoxid, 10 Gramm Natriummolybdat, 16 Gramm Phenolsulfonsäure, 50 ccm 85%ige Phosphorsäure und Wasser bis auf 1 Liter enthaltendes Ätzmittel entfernt. Das Ätzmittel wird auf 49°C (120°F) gehalten und die Eintauchdauer reicht zur Entfernung des gesamten, nicht mit Zinn überzogenen Kupfers aus.
- (h) Die Schaltplatte wird über den Schmelzpunkt des Zinns unter erneuter Verflüssigung desselben erhitzt.

130040/0694